

EP-2892
16410
S/R

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08183744
PUBLICATION DATE : 16-07-96

APPLICATION DATE : 28-12-94
APPLICATION NUMBER : 06340280

APPLICANT : NIPPON SODA CO LTD;

INVENTOR : SUGIMOTO YOSHIAKI;

INT.CL. : C07B 61/00 C07C 39/15 C07C 39/367 C07D275/03

TITLE : PRODUCTION OF INCLUSION COMPOUND

ABSTRACT : PURPOSE: To efficiently obtain an inclusion compound from a system in which either of a host compound or a guest compound is partially dissolved in a liquid medium.

CONSTITUTION: A part of a host compound [e.g. 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl) ethane] or a guest compound (e.g. 5-chloro-2-methyl-4-isothiazoline-3-one) is dissolved in a solvent (e.g. water-isobutanol) and the remaining undissolved part is kept in a suspension or an emulsion. The dissolved host compound and guest compound are made to react with each other, and the compound exhausted into an inclusion compound is supplemented from the compound in suspension or emulsion through dissolution. Thus, the inclusion reaction is carried out. This process enables the completion of the reaction with a small amount of the solvent, and accordingly enables the downsizing of the reaction vessel. Further, the amount of waste liquid is decreased, and the waste disposal is simplified. Furthermore, the quality of the obtained inclusion compound is not inferior to that of the inclusion compound prepared after both of the host compound and the guest compound are completely dissolved.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-183744

(43)公開日 平成8年(1996)7月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 B 61/00	B	7419-4H		
C 0 7 C 39/15		9155-4H		
39/367				
C 0 7 D 275/03				
			C 0 7 D 275/ 02	
			審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)	

(21)出願番号 特願平6-340280

(22)出願日 平成6年(1994)12月28日

(71)出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 永井 久雄

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(72)発明者 遠藤 善寿

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(72)発明者 大沢 通世

富山県高岡市向野本町300 日本曹達株式会社高岡工場内

(74)代理人 弁理士 東海 裕作

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 包接化合物の製造方法

(57)【要約】

【構成】 ホスト化合物及びゲスト化合物を液体媒体中に一部溶解した系から包接化合物を得ることを特徴とする包接化合物の製造方法。

【効果】 本製造方法は、使用溶剤が少量で済むことから、反応槽を小型化でき、廃液が少量になり、廃液処理も容易になる効率の良い製法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ホスト化合物またはゲスト化合物を液体媒体中に一部溶解した系から包接化合物を得ることを特徴とする包接化合物の製造方法。

【請求項2】ホスト化合物が分子中に低級アルキル基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、フェニル基で置換されていてよいフェノール性水酸基を2個以上含む化合物、2,5-ビス(2,4-ジメチルフェニル)ヒドロキノ

ン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノ

ン、1,1-ビス-2-ナフトール、4,4'-スルホニルビスフェノール、デオキシコール酸から選ばれる1種であることを特徴とする請求項1に記載の包接化合物の製造方法。

【請求項3】

ゲスト化合物がN,N-ジエチル-m-トルアミド、 α -ブロムシンナムアルデヒド、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、シネオール、ヒノキチオールから選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする請求項1に記載の包接化合物の製造方法。

【請求項4】液体媒体が水、メタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン、メチルイソブチルケトン、ブチルエーテル、酢酸エチル、トルエン、キシレンから選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする請求項1に記載の包接化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は効率的に包接化合物を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ホスト化合物を用いた包接化合物、特に包接錯体の製法としては、多分子系ホストでは従来、ア)ホスト化合物を溶解した溶液中に、ゲスト化合物を溶解した溶液を添加する方法(特開昭61-53201、特公平3-33121、特開平5-4978)、イ)ゲスト及びホスト化合物の溶液とする方法(特開昭60-222847、特開昭62-142147、特開平5-163187、特開平6-72903)、ウ)ホスト化合物が不溶か難溶性の有機溶剤にゲスト化合物を溶解し、水の非存在下でホスト化合物を添加する方法(特開平3-178906)、エ)ホスト化合物の懸濁水中にゲスト化合物の水溶液を添加、反応させる方法(特開平4-316564)、オ)粉末ゲスト化合物と粉末ホスト化合物とを混合する方法(特開昭63-35533)、カ)固体ホスト化合物と液状または加熱融解した液状ゲスト化合物とを混合する方法(特開昭60-260387、特開昭62-160279、特開平1-160925、特開平4-150917、特開平5-17068

6)、

キ)ホスト及びゲスト化合物が不溶の水媒体中、または、ホスト化合物が不溶でゲスト化合物が溶解するヘキサン中で撹はんする方法(J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN., 1993、1238)等が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記ア)やイ)の方法では、比較的良好な包接化合物が得られる反面、ホストまたはゲスト化合物を溶解するために多量の溶剤が必要であるため、大きな反応槽が必要となり、イニシャルコストの増大、溶剤のコストや使用した溶剤の処理コストの増大を招き、結果的に高価な包接化合物となる。また、溶解度を増加させるため高温に加熱したりする必要があり危険性を伴う。エ)の方法は有機溶剤未使用でありコスト面では好ましいが、ホスト化合物の溶解度が比較的高いことが必要であり、限られた場合にしか適用できない。オ)の場合は溶剤に起因するコスト問題や危険性は排除できるが、混合が均一に行われ難く包接効率が良好でない上、混合時に粉立ちが発生する可能性がある。更に、カ)の方法は溶剤を必要とせずコスト的に大変好ましいが、ホストまたはゲスト化合物が比較的低温で融解しなければならず、通常と比較的高温で融点を持つ化合物には使用できず限られた化合物のみにしか適応できない。更に、包接体は塊で得られることが多く、粉砕工程が必要となることがある。また、キ)の方法は包接に長時間を要したり、ホスト及びゲスト化合物を水に懸濁させる場合に分散助剤を必要とする。他方、ウ)を含めホストまたはゲスト化合物どちらか一方のみが不溶である媒体を探索することは容易ではない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、この課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、固液不均一系、即ち、ホスト化合物及びゲスト化合物を液体媒体中に溶解及び分散させた系から包接化合物を効率的に得ることが可能であることを見出し、本発明を完成した。

【0005】詳しくは、ホスト化合物およびゲスト化合物の一部を溶剤に溶解し、更に、残りの不溶解分を懸濁または乳濁の分散状態で存在させておき、溶解しているホスト化合物とゲスト化合物を反応させ、包接化反応で消費した化合物を分散状態の化合物から溶解補充しつつ、最終的に包接化合物を製造するものである。更に詳しくは、1)ホスト化合物及びゲスト化合物の両方が一部溶剤に溶解している場合、2)ホスト化合物が一部溶剤に溶解し、ゲスト化合物のほとんどまたはすべてが溶剤に溶解している場合、3)ゲスト化合物が一部溶剤に溶解し、ホスト化合物のほとんどまたはすべてが溶剤に溶解している場合がある。両者ともに溶剤に当量溶解していることが理想的であるが、両化合物が少量でも溶解していればよい。溶解量としては添加量の1%~50%

で、多いほど好ましく、溶解量は多い程反応時間は少なくて済む。

【0006】本製造方法は、使用溶剤が少量で済むことから、反応槽を小型化でき、廃液が少量になり、廃液処理も容易となり、大きな経済的効果をもたらすものである。

【0007】反応液相が単独溶剤や互いに溶けあう複数の溶剤の均一混合系の場合、また、互いに溶け合わない溶剤の多層系の場合はその内の少なくとも1層がホスト及びゲスト化合物を溶解する必要があり、ホストおよびゲスト化合物の溶剤に対する溶解度は1%以上が好ましい。溶解度が小さい場合は多量の溶剤を必要としたり、包接速度が遅くなる。液相は均一系でも良いが、不均一系、例えば水と有機溶剤とからなる多成分系でもよい。一般に有機化合物は水に溶け難いため、ホストおよびゲスト化合物の易溶性有機溶剤と水の混合系が特に有用である。

【0008】反応液相の例としては、ホスト化合物及びゲスト化合物に対し溶解度を持てばどのような溶剤でも使用できる。単一溶剤では水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、ブチルエーテル等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族類に代表される通常の反応溶剤が使用できる。

【0009】混合溶剤の場合も前記溶剤の適当な組合せが使用できる。特に、生成する包接化合物が有機溶剤に可溶な場合は、有機溶剤のほかに水を加え生成した包接化合物を分離することが有効である。例えば水溶性のゲスト化合物と非水溶性でかつ有機溶剤に可溶なホスト化合物による包接化合物の製造は水-メタノール、水-アセトン等の均一溶媒が、また、水-イソブタノール、水-メチルイソブチルケトン、水-酢酸エチル、水-ブチルエーテル、水-トルエン等の2層溶媒が有用である。更に、有機溶剤を濃縮または留去し、ホスト及びゲスト

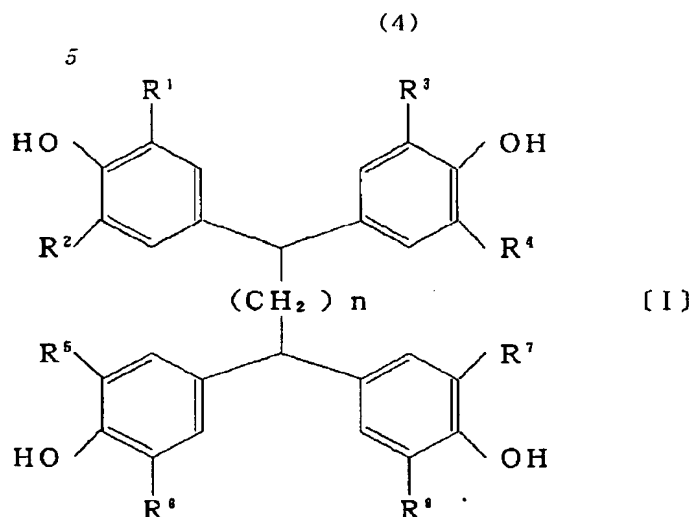
化合物の溶解量を下げることには収量を上げるのに有用である。

【0010】ホストおよびゲスト化合物としては、ホスト化合物およびゲスト化合物の溶解度が、両者からなる包接化合物の溶解度よりも高ければどのような化合物でも使用できる。

【0011】例えばホスト化合物としては、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-5-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス[4-ヒドロキシ-3-フェニル)フェニル]エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3, 3-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンなど一般式〔I〕で表される化合物、

【0012】

〔化1〕



($R^1 \sim R^8$ は水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、
置換されてもよいフェニル基を表し、 $n = 0, 1$ または 2 を表す。)

【0013】2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、
4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2',
4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、1, 1,
2, 2-テトラフェニルエタン-1, 2-ジオール、
1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサ
ン、4, 4'-スルホニルビスフェノール、2, 2'-
メチレンビス(4-クロロフェノール)、2, 5-ビス
(2, 4-ジメチルフェニル)ヒドロキノン、2, 5-
ジ-tert-ブチルヒドロキノン、1, 1-ビス-2-
ナフトール、4, 4'-スルホニルビスフェノール、デ
オキシコール酸などを挙げることができる。

【0014】ゲスト化合物としては、5-クロロ-2-
メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、1, 2-ベン
ズイソチアゾリン-3-オン、2, 3, 5, 6-テトラ
クロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、4, 5-
ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-
3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-
オン、2-メトキシカルボニルベンズイミダゾール、
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオラン-3-オン、5-
クロロ-4-フェニル-1, 2-ジチオラン-3-オン、
エチルアルコール、チモール、シネオール、ヒノキ
チオール、メントール、ボルネオール、メントン、カル
ボン、オイゲノール、テルピネオール、シトラール、ゲ

ラニオール、 N^1 -[(6-クロロ-3-ピリジル)メ
チル]- N^2 -シアノ- N^1 -メチルアセタミジン、
N, N-ジエチル-m-トルアミド、 α -ブロムシンナ
ムアルデヒド等があげられる。

【0015】本製造法の一般的な工程は、液温や溶剂量
を調節した溶剤中にホスト化合物またはゲスト化合物の
両方またはどちらかが分散状態で反応すれば良く、両化
合物を一度に仕込む方法、両化合物を徐々に添加する方
法、一方の化合物に他方を添加していく方法等、化合物
に応じ任意の方法をとることが出来る。反応時に、加
熱、冷却することもある。生成した包接化合物は
反応液から分離、必要に応じ洗浄し、乾燥する。

【0016】

【実施例】次にホスト化合物として1, 1, 2, 2-テ
トラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(TEPと
略)、ゲスト化合物として5-クロロ-2-メチル-4-
イソチアゾリン-3-オン(CMIと略)の包接物に
関する本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの例に
限定されるものではない。尚、CMIはTEPの2倍モ
ル添加し、理論的包接比は2.0である。表1にTEP
の各種溶剤に対する溶解度をしめた。

【0017】

【表1】

表1. TEPの溶解度 (g/100ml)

溶 剤	温 度 (°C)	
	4	50
イソブタノール	0.28	2.3
酢酸エチル	2.00	4.1
メチルイソブチルケトン	0.87	5.6

【0018】実施例-1

水-イソブタノール3層系

蛇管冷却器、温度計、攪はん器を備えた1リットルフラスコにイソブタノール50グラム、TEP50グラムを入れ65℃に加温する（この時には一部溶解および不溶解TEPが共存する）。これにケーソンWT（ローム・アンド・ハース社製：CMIを約10%含有する水溶液）360グラムを20分で滴下、熟成2時間、約3時間で5℃まで徐冷し、固形物を濾過、減圧乾燥した。

【0019】実施例-2

水-酢エチ3層系

蛇管冷却器、温度計、攪はん器を備えた1リットルのフラスコに酢酸エチル50グラムとTEP50グラムを入れ65℃に加温する（この時には一部溶解および不溶解TEPが共存する）。これにケーソンWT（ローム・アンド・ハース社製：CMIを約10%含有する水溶液）360グラムを20分で滴下、約2時間熟成し、5℃まで3時間かけ徐冷し、固形物を濾過、減圧乾燥した。

【0020】実施例-3

水-酢エチ3層系（濃縮）

蛇管冷却器、温度計、攪はん器を備えた1リットルのフラスコに酢酸エチル50グラムとTEP50グラムを入れ65℃に加温する（この時には一部溶解および不溶解TEPが共存する）。これにケーソンWT（ローム・アンド・ハース社製：CMIを約10%含有する水溶液）360グラムを20分で滴下、約2時間熟成し、酢酸エチルを減圧下、60℃で留去する。次に5℃まで3時間かけ徐冷し、固形物を濾過、減圧乾燥した。

【0021】実施例-4

水-メチルイソブチルケトン3層系

蛇管冷却器、温度計、攪はん器を備えた1リットルのフ

ラスコにメチルイソブチルケトン100グラム、TEP50グラムを入れ65℃に加温する（この時には一部溶解および不溶解TEPが共存する）。これにケーソンWT（ローム・アンド・ハース社製：CMIを約10%含有する水溶液）360グラムを20分で滴下、2時間熟成、3時間で5℃まで徐冷し、固形物を濾過、減圧乾燥した。

【0022】比較例-1

20 水-メタノール均一系

蛇管冷却器、温度計、攪はん器を備えた2リットルのフラスコにメタノール550グラム（メタノールの量がこれより少ないとTEPが全量溶解しない）とTEP100グラムを入れ、65℃に加温しTEPを溶解する。これにケーソンWT（ローム・アンド・ハース社製：CMIを約10%含有する水溶液）760グラムを25分で滴下、1時間熟成した後、攪はんしながら1時間空冷し、更に1時間水冷し20℃まで冷却し、固形物を減圧濾過した。

30 【0023】比較例-2

水-不均一系

蛇管冷却器、温度計、攪はん器を備えた2リットルのフラスコに水500グラムとTEP50グラムを入れ65℃に加温する（この時TEPは殆ど溶解しない）。これにケーソンWT（ローム・アンド・ハース社製：CMIを約10%含有する水溶液）360グラムを20分で滴下、約2時間熟成し、5℃まで3時間かけ徐冷し、固形物を濾過、減圧乾燥した。

【0024】表2に実施例1～4と比較例1～2の結果をまとめて示した。

【0025】

【表2】

表2. 包接比と収量

	TEPに対する 使用溶剂量	包接比 (TEP : CMI)	CMI回収率 (%)
実施例-1	1 : 1.0	1 : 1.84	88
実施例-2	1 : 1.0	1 : 1.82	87
実施例-3	1 : 1.0	1 : 1.82	93
実施例-4	1 : 2.0	1 : 1.79	83
比較例-1	1 : 5.5	1 : 1.89	85
比較例-2	1 : 10	1 : 1.12	—

【0026】

【発明の効果】本製造方法は、使用溶剤が少量で済むことから、反応槽を小型化でき、廃液が少量になり、廃液処理も容易になる効率の良い製法であり、製造された包

接化合物はホスト化合物及びゲスト化合物両者を完全溶解した後、包接化合物を調製したものと比較しても品質的に遜色のないものである。

フロントページの続き

(72)発明者 杉本 義昭

富山県高岡市向野本町300 日本曹達株式
会社高岡工場内